

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03995433      \*\*Image available\*\*

CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

PUB. NO.:      **04-360533** [JP 4360533 A]

PUBLISHED:      December 14, 1992 (19921214)

INVENTOR(s): HONMA TETSUYA

APPLICANT(s): NEC CORP [000423] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)

APPL. NO.:      03-136426 [JP 91136426]

FILED:          June 07, 1991 (19910607)

INTL CLASS:    [5] H01L-021/316

JAPIO CLASS:   42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JOURNAL:        Section: E, Section No. 1361, Vol. 17, No. 230, Pg. 134, May  
11, 1993 (19930511)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To make film quality fine, reduce film stress, restrain generation of aluminum hillock, and improve the manufacturing yield of a semiconductor device by decreasing the film formation temperature of a silicon oxide film in a chemical vapor deposition method.

CONSTITUTION: This method is a chemical vapor deposition method using organic source. Alkoxysilane or fluoroalkoxysilane is used as the organic source. If necessary, by using organic source containing phosphorus and boron, at least either one of phosphorus and boron is added, and a silicon oxide film containing fluorine is formed.

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009281570 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1992-408981/199250

XRAM Acc No: C92-181390

XRPX Acc No: N92-311927

CVD for forming fluorine contg. silicon dioxide film - comprises introducing gaseous mixt. of alkoxysilane or its polymers along with fluoroalkoxysilane and decomposing mixt.

Patent Assignee: NEC CORP (NIDE ); NIPPON ELECTRIC CO (NIDE )

Inventor: HOMMA T

Number of Countries: 006 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 517548	A2	19921209	EP 92305192	A	19920605	199250 B
<b>JP 4360533</b>	A	19921214	JP 91136426	A	19910607	199304
US 5288518	A	19940222	US 92894584	A	19920605	199408
EP 517548	A3	19931201	EP 92305192	A	19920605	199513
EP 517548	B1	19980902	EP 92305192	A	19920605	199839
DE 69226814	E	19981008	DE 626814	A	19920605	199846
			EP 92305192	A	19920605	
KR 9613151	B1	19960930	KR 929794	A	19920605	199927

Priority Applications (No Type Date): JP 91136426 A 19910607

Cited Patents: No-SR.Pub; 4.Jnl.Ref; JP 63285124

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

EP 517548	A2 E	7	C23C-016/40	
-----------	------	---	-------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB

JP 4360533	A	5	H01L-021/316	
------------	---	---	--------------	--

US 5288518	A	7	C23C-016/40	
------------	---	---	-------------	--

EP 517548	B1 E		C23C-016/40	
-----------	------	--	-------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB

DE 69226814	E		C23C-016/40	Based on patent EP 517548
-------------	---	--	-------------	---------------------------

EP 517548	A3		C23C-016/40	
-----------	----	--	-------------	--

KR 9613151	B1		H01L-021/31	
------------	----	--	-------------	--

Abstract (Basic): EP 517548 A

CVD for forming a F-contg. SiO<sub>2</sub> film comprises introducing a gaseous mixt. of alkoxysilane or its polymers as a source gas with fluoroalkoxysilane into a reaction chamber and decomposing the gaseous mixt. to deposit the F-contg. SiO<sub>2</sub>-film onto a substrate. Pref. alkoxysilane is of formula Si(OR)<sub>4</sub> where R is alkyl. The alkoxysilane is esp. tetraethyl orthosilicate. Fluoroalkoxysilane is of formula Si(OR<sub>1</sub>)<sub>n</sub>F<sub>4-n</sub> where R<sub>1</sub> is alkyl. The fluoroalkoxysilane is esp. fluorotriethoxysilane. At least one P-contg. or B-contg. cpd. (e.g., organophosphorous cpd.) is evaporated and introduced into the gaseous mixt.. The cpd. is esp. selected from trimethoxyphosphate (PO(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) and trimethoxyboron B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. The decompsn. of the gaseous mixt. is performed at approximately 200 deg.C in the presence of ozone gas, under UV radiation or gas plasma.

USE/ADVANTAGE - The SiO<sub>2</sub> film formed has good film characteristics and is produced at low temps.. Useful in semiconductor devices, and as insulating films interposed between layers in a multilevel interconnection with Al-wirings, etc.. No crack results during the film formation

and no Al-hillock is formed. The films are highly dense and less stressed. Films formed have increased reliability.

Dwg.1/3

Title Terms: CVD; FORMING; FLUORINE; CONTAIN; SILICON; DI; OXIDE; FILM;  
COMPRISE; INTRODUCING; GAS; MIXTURE; ALKOXY; SILANE; POLYMER;  
FLUORO; ALKOXY; SILANE; DECOMPOSE; MIXTURE

Derwent Class: A85; L03; U11

International Patent Class (Main): C23C-016/40; H01L-021/31; H01L-021/316

International Patent Class (Additional): C23C-016/30; C23C-016/44;  
C23C-016/50

File Segment: CPI; EPI

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開 号

特開平4-360533

(43)公開日 平成4年(1992)12月14日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 0 1 L 21/316

識別記号 庁内整理番号  
X 8518-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-136426

(22)出願日 平成3年(1991)6月7日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 本間 哲哉

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式  
会社内

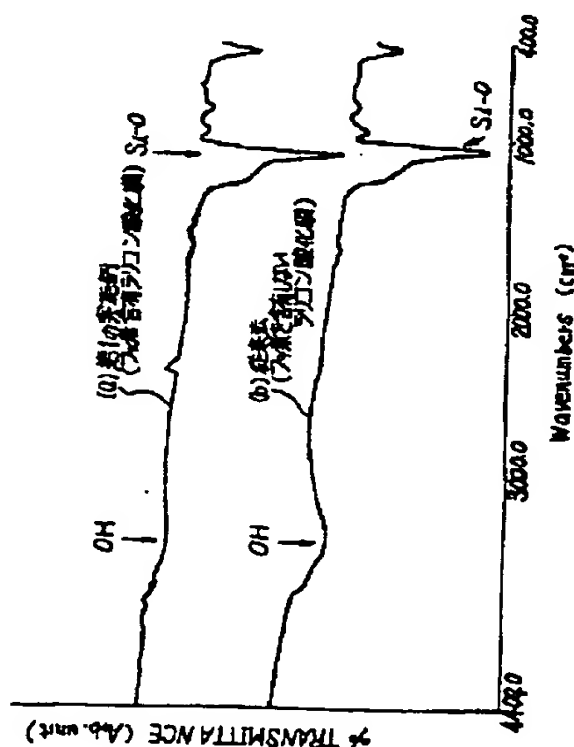
(74)代理人 弁理士 内原 晋

(54)【発明の名称】 化学気相成長法

(57)【要約】

【目的】化学気相成長法によるシリコン酸化膜の成膜温度を低くすることによって、膜質を緻密にし、膜応力を小さくし、アルミニウムのヒロックの発生を抑さえ、半導体装置の製造歩留りを向上させる。

【構成】有機ソースを用いる化学気相成長法であって、有機ソースとして、アルコキシシラン、フルオロアルコキシシランを用い、また、必要に応じてリン、ホウ素を含有する有機ソースを用いることにより、リン又はホウ素のうちの少なくとも1つを添加し、フッ素含有シリコン酸化膜を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコキシシラン又はその重合体をソースガスとして用い、フルオロアルコキシシランを添加せしめることによってフッ素を含有するシリコン酸化膜を形成することを特徴とする化学気相成長法。

【請求項2】 前記フッ素を含有するシリコン酸化膜を形成する際に、有機リン、有機ホウ素等のリン原子、ホウ素原子を含有する化合物のうちの少くとも1つを気化させ、前記フッ素を含有するシリコン酸化膜中にリン又はホウ素を添加せしめる請求項1記載の化学気相成長法。

【請求項3】 前記フッ素含有シリコン酸化膜は、オゾンガスの存在下、又は紫外光照射下、又はガスプラズマの存在下で形成せしめる請求項1記載の化学気相成長法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は化学気相成長法に関し、特にシリコン酸化膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、この種の化学気相成長法は、ソースガスとしてテトラエチルオルソシリケート（化学式  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）を用い、常圧でシリコン酸化膜を形成する方法がある。すなわち、ソースガスとしてテトラエチルオルソシリケート（化学式  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）、またドーピングガスとしてトリメトキシリン酸（化学式  $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ ）、トリメトキシボロン（化学式  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ）を用い、チャンバー内でオゾン発生器で発生させたオゾンを混合し、リン、ホウ素含有シリコン酸化膜を形成していた。また、ドーピングガスを用いずにシリコン酸化膜の形成も行っていた（電気化学および工業物理化学、vol 56、No 7（1988）、P 527）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上述した従来のオゾン存在下でシリコン酸化膜を形成する方法は、以下の問題点があった。すなわち、成膜温度が350～400℃と高いにもかかわらず、形成された膜は良質なものとはいえない。これは、ソースガスの分解温度が高いために加熱による縮重合が不充分であることから、この程度の温度では良質なシリコン酸化膜を得ることはできない。また、従来の方法で形成したシリコン酸化膜は、その内部応力が約  $1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  の強い引張応力であり、成膜温度が350～400℃と高いことから、厚膜を形成したり多層化したりすると熱応力に起因する亀裂が生じ、実用化は難しいものである。さらに、成膜温度が高いことから、例えばアルミニウム配線上に形成した時には、配線表面にヒロックと呼ばれる突起物が生成して上層配線と短絡してしまい、著しく製造歩留りを低下させてしまうという問題も有している。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の化学気相成長法は、アルコキシシラン（化学式  $\text{Si}(\text{OR})_n$ 、R：アルキル基）又はその重合体をソースガスとして用い、フルオロアルコキシシラン（化学式  $\text{Si}(\text{OR}')_n$ 、F、R'：アルキル基、n：1～3の整数）を添加せしめることによって、フッ素を含有するシリコン酸化膜を低温で形成することを持徴とする。

【0005】 さらに、上記フッ素を含有するシリコン酸化膜を形成する際に、有機リン、有機ホウ素等のリン原子、ホウ素原子を含有する化合物のうちの少くとも1つを気化させてドーピングガスとして用い、上記フッ素を含有するシリコン酸化膜中にリン又はホウ素を添加せしめることを特徴とする。

【0006】 さらに、上記のフッ素含有シリコン酸化膜は、オゾンガスの存在下、又は紫外光照射下、又はガスプラズマの存在下で形成せしめることを特徴とする。

## 【0007】

【実施例】 次に本発明について図面を参照して説明する。図1は本発明の第1の実施例に基づくフッ素含有シリコン酸化膜形成のための装置の概略図である。同図において、 $\text{O}_2$  ガスを流量コントローラー106で流量を10SLMにコントロールし、オゾン発生器105に導入し、約20000ppmの濃度のオゾンを発生させ、ディスペンションヘッド104から反応室に導入する。同時に $\text{N}_2$  ガスを流量コントローラー107に導入し、流量コントローラー108、109でそれぞれ流量2SLMにコントロールし、バブラー110、111に導入し、それぞれ60℃の温度に保たれたテトラエチルオルソシリケート（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）、フルオロトリエトキシシラン（ $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ）を気化させた後、ディスペンションヘッド104から反応室に導入する。これらのガスは反応室内で混合され、加熱用ヒータ102で200℃の温度に保たれたサセプター103上の半導体基板101上で成膜される。

【0008】 本装置によってシリコン基板上に厚さ約1μmのフッ素含有シリコン酸化膜を形成し、その膜特性を調べた。まず、形成した膜をX線光電子分光分析によって膜の組成を調べた結果、その組成は $\text{SiO}_{1.85}\text{F}_{0.15}$ であり、フッ素原子は厚さ方向にほぼ均一に分布していることがわかった。次に、膜の物理・化学特性、電気特性について調べた。形成した膜の屈折率は約1.425であり、従来法で形成した膜の屈折率1.45に比べて小さい値であった。

【0009】 図2は本実施例と従来法とを比較した図で、本実施例によりシリコン基板上に基板温度200℃で形成したフッ素含有シリコン酸化膜の赤外吸収スペクトル(a)と、従来法により基板温度400℃で形成したフッ素を含有しないシリコン酸化膜の赤外吸収スペクトル(b)を示している。同図において、本実施例に基

3

づくフッ素含有シリコン酸化膜のSi-O結合による吸収ピーク位置は、波数約 $1080\text{ cm}^{-1}$ にあり、これは従来法によって形成したシリコン酸化膜のSi-O結合による吸収ピーク位置（波数約 $1067\text{ cm}^{-1}$ ）に比べて大きい値である。これは、本実施例に基づくフッ素含有シリコン酸化膜のSi-O結合が、従来法によって形成したシリコン酸化膜のそれよりも、そのSi-O結合が強い結合であることを示している。

【0010】また、同図において、波数 $3400\text{ cm}^{-1}$ 付近に見られるOH基による吸収ピークの大きさは、従来法で形成したシリコン酸化膜に比べて本実施例に基づくフッ素含有シリコン酸化膜よりも大きいことがわかる。これは、本実施例に基づくフッ素含有シリコン酸化膜の含有水分量が小さいことを示している。これらの赤外吸収スペクトルから得られた結果から、本実施例に基づくフッ素含有シリコン酸化膜は $200^\circ\text{C}$ の低温で形成しているにもかかわらず、 $400^\circ\text{C}$ で形成した従来のシリコン酸化膜に比べて良質な膜であることを示している。

【0011】また、1:30のバッファード弗酸によるエッチングレート調べの結果、従来法で形成したシリコン酸化膜では約 $1000\text{ オングストローム/分}$ であったが、本実施例に基づくフッ素含有シリコン酸化膜では、約 $800\text{ オングストローム/分}$ であった。このことは、本実施例に基づくフッ素含有シリコン酸化膜が、従来法で形成したシリコン酸化膜に比べて緻密であることを示している。膜中応力は、本実施例に基づくフッ素含有シリコン酸化膜では $2 \times 10^4\text{ dyn/cm}^2$ であり、従来法で形成したシリコン酸化膜の膜中応力（ $1 \times 10^5\text{ dyn/cm}^2$ ）に比べて約1桁小さい値であった。

【0012】電気的特性については、膜上に約 $4\text{ mm}^2$ の面積のアルミニウム電極を形成し測定を行った。この試料に5Vの電圧を印加した時のリーク電流密度は、本実施例に基づくフッ素含有シリコン酸化膜では、約 $5 \times 10^{-11}\text{ A/cm}^2$ であり、これは、従来法で形成したシリコン酸化膜のリーク電流密度（約 $2 \times 10^{-10}\text{ A/cm}^2$ ）に比べて小さい値であった。さらに、周波数 $1\text{ MHz}$ における容量-電圧特性から求めた比誘電率は、本実施例に基づくフッ素含有シリコン酸化膜では約3.7であり、従来法で形成したシリコン酸化膜の比誘電率4.1に比べて小さい値であった。

【0013】次に本発明の第2の実施例について図面を用いて説明する。図3は第2の実施例であるフッ素含有シリコン酸化膜形成のためのプラズマ化学気相成長装置の概略図である。同図において、反応室301は一定圧力になるように排気されており、流量コントローラ306を介してO<sub>2</sub>ガスが反応室301に導入されている。カソード電極303には周波数 $13.56\text{ MHz}$ の高周波電力が供給される。アノード電極302は接地されており、加熱用ヒータ304によって半導体基板30

4

5は一定温度に保たれている。反応ガスとしては、テトラエチルオルソシリケート（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）と、フルオロトリエトキシシラン（ $\text{FSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ）とが、それぞれバブラー309、310によって気化され、反応室に導入される。バブラー309、310には、それぞれ流量コントローラ307、308を通してN<sub>2</sub>ガスが導入されている。

【0014】本実施例では、成膜条件として、基板温度 $200^\circ\text{C}$ 、反応室内圧力 $0.3\text{ torr}$ 、高周波電力密度 $0.5\text{ W/cm}^2$ なる条件で、厚さ約 $1\text{ }\mu\text{m}$ のフッ素含有シリコン酸化膜を形成した。形成したフッ素含有シリコン酸化膜の膜質を調べた結果、第1の実施例で述べた結果と同等の結果が得られた。

【0015】なお、第1及び第2の実施例においては、フッ素含有シリコン酸化膜への不純物添加は行っていないが、必要に応じてリン又はホウ素のうちの少なくとも1つを有する有機ソース、例えば、トリメトキシリン酸（ $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ ）、又はトリメトキシボロン（ $\text{BO}(\text{OCH}_3)_3$ ）等を同様にバブリングによって気化せしめてドーピングガスとして用い、リン又はホウ素のうちの少なくとも1つをフッ素含有シリコン酸化膜に添加することができる。さらに、成膜温度は $200^\circ\text{C}$ 以上で良く、また、その他の成膜条件は必要に応じて変化させることができる。また、本発明は本実施例で述べた以外、例えばガスプラズマ等の熱化学気相成長法、紫外光を用いる光化学気相成長法などにも適用できるものである。

【0016】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、有機ソースを用いる化学気相成長法において、フルオロアルコキシシランを添加することによって、低温で膜特性の優れたシリコン酸化膜を形成することが可能となる。さらに、低温形成にもかかわらず含有水分を減少させることが可能となる。従って半導体装置に用いた場合には、その信頼性を著しく向上せしめることが可能となる。

【0017】また、アルミニウム配線等の多層配線層間絶縁膜として用いる場合には、成膜温度が低いこと、緻密な膜であること膜応力が小さいことなどから、厚膜を形成しても亀裂の発生がなく、さらに、アルミニウムのヒロックの発生も全くない。従って、多層配線を有する半導体装置の製造歩留り及び信頼性を著しく向上せしめることができるという利点も有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例であるフッ素含有シリコン酸化膜形成のための装置の概略図である。

【図2】第1の実施例と従来法とを比較するための赤外吸収スペクトル図である。

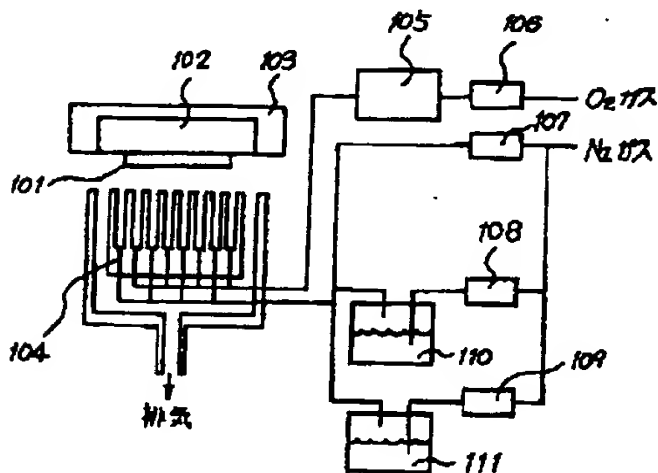
【図3】本発明の第2の実施例であるフッ素含有シリコン酸化膜形成のためのプラズマ化学気相成長装置の概略図である。

5

## 【符号の説明】

- 101 半導体基板  
 102 加熱用ヒータ  
 103 サセプター  
 104 ディスパージョンヘッド  
 105 オゾン発生器  
 106 流量コントローラ (O<sub>2</sub> ガス)  
 107 流量コントローラ (N<sub>2</sub> ガス)  
 108 流量コントローラ (テトラエチルオルソシリケート)  
 109 流量コントローラ (フルオロトリエトキシシラン)

【図1】

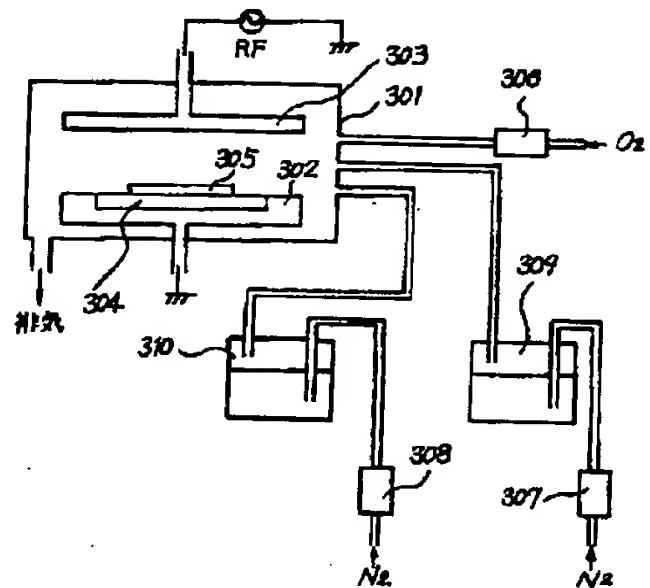


- 101: 半導体基板  
 102: 加熱用ヒータ  
 103: サセプター  
 104: ディスパージョンヘッド  
 105: オゾン発生器  
 106: 流量コントローラ (O<sub>2</sub> ガス)  
 107: 流量コントローラ (N<sub>2</sub> ガス)  
 108: 流量コントローラ (テトラエチルオルソシリケート)  
 109: 流量コントローラ (フルオロトリエトキシシラン)  
 110: バブラー (テトラエチルオルソシリケート)  
 111: バブラー (フルオロトリエトキシシラン)

6

- 110 バブラー (テトラエチルオルソシリケート)  
 111 バブラー (フルオロトリエトキシシラン)  
 301 反応室  
 302 アノード電極  
 303 カソード電極  
 304 加熱用ヒータ  
 305 半導体基板  
 306 流量コントローラ  
 307 流量コントローラ  
 308 流量コントローラ  
 309 バブラー (テトラエチルオルソシリケート)  
 310 バブラー (フルオロトリエトキシシラン)

【図3】



- 301: 反応室  
 302: アノード電極  
 303: カソード電極  
 304: 加熱用ヒータ  
 305: 半導体基板  
 306: 流量コントローラ  
 307: 流量コントローラ  
 308: 流量コントローラ  
 309: バブラー (テトラエチルオルソシリケート)  
 310: バブラー (フルオロトリエトキシシラン)



【図2】

